

DOCKET NO.: 270767US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Marc DELAUNAY, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/FR03/50154

INTERNATIONAL FILING DATE: December 4, 2003

FOR: PROCESSES FOR THE SYNTHESIS AND GROWTH OF METAL CARBIDE NANORODS
ON A SUBSTRATE, SUBSTRATES THUS OBTAINED AND THEIR APPLICATIONS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313


Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
France	02 15530	09 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/FR03/50154. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

08 DEC. 2003

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REQU 09 MARS 2004

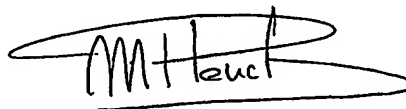
OMPI PCT

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 NOV. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2




Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • 11 / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 9 DEC 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0215530 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 09 DEC. 2002		<input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereux 75008 PARIS 422-5 S/002	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B 14198.3 SL / DD 2378			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date _____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDES DE SYNTHÈSE ET DE CROISSANCE DE NANOTIGES D'UN CARBURE METALLIQUE SUR UN SUBSTRAT, SUBSTRATS AINSI OBTENUS ET LEURS APPLICATIONS			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement de caractère Scientifique, Technique et Industriel	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège		31-33 rue de la Fédération	
Rue			
Code postal et ville		7 5 7 5 2 PARIS 15ème	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif) 0	
Adresse électronique (facultatif)			
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES DÉPÔTS DATE 9 DEC 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0215530 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI DB 540 W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom LENOIR Prénom Sophie Cabinet ou Société BREVATOME 422.5/S002 N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel 7068 du 12.06.98		
Adresse	Rue 3, rue du Docteur Lancereaux	
	Code postal et ville 75 008 PARIS	
	Pays FRANCE	
	N° de téléphone (facultatif) 01 53 83 94 00	
N° de télécopie (facultatif) 01 45 63 83 33 Adresse électronique (facultatif) brevets.patents@brevalex.com		
7 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		
8 RAPPORT DE RECHERCHE Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation) Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG		
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe <input type="checkbox"/> Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  S. LENOIR		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO

PROCEDES DE SYNTHESE ET DE CROISSANCE DE NANOTIGES D'UN
CARBURE METALLIQUE SUR UN SUBSTRAT, SUBSTRATS AINSI
OBTENUS ET LEURS APPLICATIONS

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte à un procédé permettant de synthétiser des nanotiges d'un carbure métallique sur un substrat, et plus particulièrement des nanotiges de carbure de chrome, ainsi qu'à un
10 procédé permettant de faire croître de telles nanotiges sur un substrat à partir de nanocristaux de ce métal.

Elle se rapporte, en outre, aux substrats ainsi obtenus et à leurs applications.

15

Les procédés de synthèse et de croissance selon l'invention conduisent à l'obtention de nanotiges d'un carbure métallique qui, outre de présenter une structure rigide et robuste propre aux carbures, sont solidement fixées au substrat sur lequel leur synthèse
20 ou leur croissance a été réalisée, perpendiculairement au plan principal de ce substrat, et sont physiquement séparées les unes des autres, c'est-à-dire sans contact les unes avec les autres.

Ces nanotiges sont donc aptes à être
25 fonctionnalisées par greffage de molécules organiques, chimiques ou biologiques et présentent, de ce fait, un intérêt tout particulier pour la fabrication de microsystèmes dotés de fonctionnalités chimiques ou biologiques, et plus particulièrement de biocapteurs
30 utiles, par exemple, dans les domaines de la recherche médicale et de l'analyse en biologie clinique, de

l'agro-alimentaire, notamment pour le contrôle des
procédés de fabrication et de la qualité des matières
premières et des produits finis, ou encore dans le
domaine de l'environnement.

5 Elles sont également susceptibles de servir
de pointes à effet de champ pour l'émission d'électrons
et d'entrer, ainsi, dans la constitution de sources
émettrices d'électrons, par exemple pour la fabrication
d'écrans plats de téléviseurs ou d'ordinateurs, ou
10 d'être utilisées pour modifier les propriétés optiques
de surfaces comme, par exemple, la luminescence à
faible dispersion en longueur d'onde.

Elles peuvent encore trouver des
applications dans l'élaboration de dispositifs nano-
15 fluidiques utiles, par exemple, dans les techniques de
chromatographie.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Au cours de ces dernières années, de
20 nombreux procédés permettant d'obtenir des nanotubes,
principalement de carbone, ou des nanotiges, ont été
proposés.

Le tableau I, qui est situé à la fin de la
présente description, donne des exemples représentatifs
25 de ces procédés, qui sont essentiellement de trois
types.

Il y a, en premier lieu, ceux qui visent à
produire des nanotubes sur des poudres de cristaux
catalytiques et qui conduisent à l'obtention de
30 nanotubes qui ne sont solidaires d'aucun substrat.

Ainsi, le document [1] (Flahaut et al., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 249-252) décrit un procédé de préparation de nanotubes de carbone qui consiste à réduire une solution solide de $Mg_{0,9}Co_{0,1}O$, par un mélange H_2/CH_4 dans un four chauffé à $1000^\circ C$, pour obtenir une poudre composite formée de nanotubes de carbone, de cobalt et d'oxyde de magnésium, puis à traiter cette poudre par un acide pour éliminer le catalyseur de cobalt.

De manière similaire, le document [2] (Zhu et al., *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2570-2577) divulgue un procédé de préparation de nanotubes de disulfure de tungstène, dans lequel une poudre composée de nanobaguettes ou de nano-aiguilles d'oxyde de tungstène est réduite par du sulfure d'hydrogène dans un four chauffé à $1100^\circ C$, puis les nanotubes ainsi formés sont séparés les uns des autres en soumettant la poudre à des ultrasons dans un bain d'acétone.

Il y a, en second lieu, les procédés qui visent à produire, sur un substrat, un film adhérent, formé de nanotubes dressés verticalement mais jointifs entre eux.

Ainsi, le document [3] (Bower et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(6), 830-832) a trait à un procédé permettant d'obtenir un film uniforme de nanotubes de carbone sur un substrat de silicium et qui met en œuvre un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes ou MPECVD ("Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" en anglais) de carbone, par décomposition de l'acétylène présent dans un mélange C_2H_2/NH_3 . Le substrat de silicium est préalablement

recouvert d'une couche de cobalt d'environ 2 nm d'épaisseur, destinée à servir de germe catalytique pour la croissance des nanotubes.

Les Auteurs du document [4] (Zhang et al., Appl. Phys. A, 2002, 74, 419-422) obtiennent également un film uniforme de nanotubes de carbone sur un substrat en quartz, mais par CVD et en utilisant de l'éthylènediamine comme précurseur carboné. Là aussi, un dépôt thermique d'un film de nickel, apte à servir de germe catalytique, est préalablement réalisé sur le substrat.

Le troisième type de procédés regroupe ceux qui mettent en œuvre une opération de lithographie en vue d'obtenir, sur un substrat, des nano-objets qui soient à la fois dressés verticalement et distants les uns des autres.

Ainsi, le document [5] (Hadobas et al., Nanotechnology, 2000, 11, 161-164) est relatif à un procédé qui conduit à l'obtention d'un quadrillage de nanoplots de silicium sur un substrat composé de ce même matériau, lequel procédé comprend la réalisation d'un motif par une lithographie optique au moyen d'un laser Argon, suivie d'une gravure plasma par de l'oxygène, puis de l'hexafluorure de soufre. Les nanoplots ainsi obtenus mesurent de 35 à 190 nm de hauteur selon les échantillons et sont espacés les uns des autres de 300 nm.

Le document [6] (Ren et al., Appl. Phys. Lett., 1999, 75(8), 1086-1088) décrit un procédé de production de nanotubes de carbone sur un substrat de silicium qui consiste à réaliser, sur ce substrat

préalablement dopé, un motif grillagé en nickel par une lithographie par faisceau d'électrons suivie d'une évaporation, également par faisceau d'électrons, puis à procéder à un dépôt de carbone par CVD à filament chaud
5 assisté par plasma ou PEHFCVD ("*Plasma Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition*" en anglais) en utilisant un mélange d'acétylène et d'ammoniac, les points de nickel servant de germes pour la croissance des nanotubes.

10 Dans le document [7] (Teo et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(10), 1534-1536), est présenté un procédé qui repose sur le même principe, mais dans lequel le motif en nickel est réalisé par deux lithographies successives, l'une optique, l'autre par
15 faisceau d'électrons, tandis que le dépôt de carbone est, lui, obtenu par CVD assisté par plasma continu ou DCCVD ("*Direct Current Chemical Vapor Deposition*" en langue anglaise) à partir d'un mélange d'acétylène et d'ammoniac.

20 Le document [8] (Fan et al., *Physica E*, 2000, 8, 179-183) propose, quant à lui, un procédé qui conduit à l'obtention de faisceaux de nanotubes de carbone sur un substrat en silicium préalablement rendu poreux et qui consiste à déposer, sur ce substrat, un
25 film de fer muni d'ouvertures quadrangulaires régulièrement espacées, par une lithographie suivie d'une évaporation par faisceau d'électrons, puis à induire la croissance des faisceaux de nanotubes de carbone en plaçant le substrat sous un flux d'éthylène
30 dans un four chauffé à 700°C.

De par le fait qu'ils comprennent une opération de lithographie, qui est extrêmement coûteuse et qui ne peut être conduite que sur des surfaces limitées, l'utilisation des procédés décrits dans les documents [5] à [8] est inenvisageable pour la production de nano-objets de type nanotubes ou nanotiges sur de grandes surfaces. De plus, la dispersion des nanotubes à la surface du substrat se révèle être très irrégulière dans le cas du document [6], tandis qu'elle est inexistante dans le cas du document [8], ce dernier aboutissant, en effet, à la formation de nanotubes réunis en faisceaux.

Dans le document [9] (Chhowalla et al., *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(10), 5308-5317), il a aussi été proposé, pour obtenir la croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés sur un substrat en silicium, de déposer sur ce substrat une fine couche d'un catalyseur à base de cobalt ou de nickel par pulvérisation cathodique ou évaporation thermique, puis de fritter cette couche de catalyseur par chauffage à 750°C, et de procéder à un dépôt de carbone par DCCVD en utilisant un mélange d'acétylène et d'ammoniac.

Si ce procédé présente l'avantage de ne pas utiliser de lithographie, par contre il ne permet pas d'obtenir une distribution régulière des nanotubes et un écartement suffisant entre ces derniers.

Enfin, on connaît par le document [10] (Li et al., *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(3), 367-369) un procédé de croissance de nanotubes de carbone par pyrolyse d'acétylène sur du cobalt préalablement déposé dans les canaux d'une couche d'alumine. Toutefois, la

distance entre ces canaux est difficilement contrôlable et là encore, les nanotubes obtenus sont insuffisamment distants les uns des autres.

5 Ainsi, les seuls procédés qui permettent à ce jour de produire, sur un substrat, des nano-objets dressés verticalement et distants les uns des autres, comprennent tous une opération de lithographie, laquelle est à la fois coûteuse et limitée à de petites surfaces.

10 Les Inventeurs se sont donc fixé pour but de fournir un procédé permettant d'obtenir, sur un substrat, des nanotiges d'un carbure métallique qui soient, non seulement fixées solidement à ce substrat et perpendiculairement à son plan principal, mais
15 physiquement séparées les unes des autres et ce, sans recourir à une quelconque opération de lithographie, de manière à ce que ce procédé soit utilisable pour la production de nanotiges sur de grandes surfaces et ait un coût autorisant sa mise en œuvre à une échelle
20 industrielle.

 Ce but et d'autres encore sont atteints par la présente invention qui propose à la fois un procédé pour synthétiser des nanotiges d'un carbure métallique sur un substrat et un procédé pour faire croître de
25 telles nanotiges sur un substrat à partir de nanocristaux de ce métal.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

 L'invention a, en premier lieu, pour objet
30 un procédé de synthèse de nanotiges d'un carbure d'un

métal M1 sur un substrat, qui comprend les étapes suivantes :

a) le dépôt, sur ce substrat, d'une couche formée de nanocristaux d'oxyde du métal M1 et de
5 nanocristaux d'oxyde d'au moins un métal M2 différent de M1, les nanocristaux d'oxyde du métal M1 étant dispersés dans cette couche ;

b) la réduction des nanocristaux d'oxydes des métaux M1 et M2 en nanocristaux des métaux
10 correspondants ; et

c) la croissance sélective des nanocristaux du métal M1.

Conformément à l'invention, l'étape a) est, de préférence, réalisée par pulvérisation réactive
15 d'une cible constituée des métaux M1 et M2 par un plasma d'oxygène produit par une source à plasma micro-ondes à la résonance cyclotron électronique (RCE).

La pulvérisation réactive d'une cible métallique par un plasma d'un gaz produit par une
20 source à plasma micro-ondes à la RCE, en tant que technique de dépôt d'un métal ou d'un oxyde métallique sur un substrat, est bien connue à ce jour. Le principe de cette technique ainsi qu'un dispositif à fort confinement magnétique permettant de la mettre en œuvre
25 sur des substrats de grandes dimensions ont été décrits par Delaunay et Touchais dans *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, 69(6), 2320-2324 [11].

On rappellera donc simplement qu'elle consiste à injecter une puissance micro-ondes (par
30 exemple, de fréquence égale à 2,45 GHz) dans une chambre à plasma constituée d'un ou plusieurs guides

d'onde et comprenant une zone de résonance cyclotron électronique (par exemple, de 875 Gauss lorsque la fréquence de la puissance micro-ondes est de 2,45 GHz), ce qui produit une dissociation du gaz qui est
 5 introduit dans la chambre à plasma et qui se trouve sous faible pression, généralement inférieure à 10^{-3} mbar.

Les ions et électrons ainsi créés diffusent le long des lignes de champ magnétique et vont
 10 bombarder une cible métallique polarisée négativement. La pulvérisation de cette cible génère à son tour des atomes métalliques qui vont se déposer sur le substrat, situé en vis-à-vis de la cible, formant ainsi une couche métallique ou d'oxyde métallique sur ce
 15 substrat.

Dans le procédé de synthèse selon l'invention, la pulvérisation de la cible métallique doit conduire au dépôt, sur le substrat, d'une couche formée de nano-cristaux d'au moins deux oxydes
 20 métalliques différents. Cette couche doit, en effet, comprendre, d'une part, des nanocristaux d'oxyde du métal M1, c'est-à-dire du métal destiné à entrer dans la constitution des nanotiges de carbure métallique que l'on souhaite synthétiser, et des nanocristaux d'oxyde
 25 d'un ou plusieurs métaux M2 différents de M1, dont le rôle est d'assurer une dispersion des nanocristaux d'oxyde du métal M1 au sein de cette couche, de manière à ce que ces derniers soient physiquement séparés les uns des autres.

30 C'est la raison pour laquelle la cible métallique utilisée au cours de l'étape a) est

----- constituée à la fois du métal M1 et du ou des métaux -----
M2.

Conformément à l'invention, il est possible d'ajuster les flux d'atomes des métaux M1 et M2
5 produits par la cible métallique lors de sa pulvérisation et, ainsi, de régler la densité des nanocristaux d'oxyde du métal M1 présents dans la couche de nanocristaux recouvrant le substrat au terme de l'étape a), en jouant sur la composition de cette
10 cible et/ou sa polarisation.

Ainsi, notamment, la cible métallique peut être constituée d'un mélange des métaux M1 et M2, auquel cas elle est soumise à une seule et même tension de polarisation négative sur toute sa superficie.

15 Les métaux M1 et M2 sont alors présents dans ce mélange dans des proportions atomiques (c'est-à-dire exprimées en nombre d'atomes) qui :

- soit correspond à celles dans lesquelles on souhaite les retrouver dans la couche de
20 nanocristaux recouvrant le substrat au terme de l'étape a), s'il s'avère que les taux de pulvérisation desdits métaux M1 et M2 sont sensiblement identiques dans les conditions opératoires choisies,

- soit tient compte des différences
25 existant entre les taux de pulvérisation des métaux M1 et M2, s'il s'avère que ces taux ne sont pas identiques dans les conditions opératoires choisies.

En variante, la cible métallique peut comprendre plusieurs zones, adjacentes les unes aux
30 autres ou distantes les unes des autres, l'une au moins de ces zones étant alors constituée du métal M1, tandis

que l'autre ou les autres de ces zones sont constituées du ou des métaux M2.

Dans ce cas, l'ajustement des flux d'atomes des métaux M1 et M2 produits par les différentes zones de la cible métallique peut être obtenu :

- soit en jouant sur les surfaces respectives de ces zones, auquel cas il est possible de leur appliquer la même tension de polarisation négative,

- soit en jouant sur les tensions de polarisation négative qui leur sont respectivement appliquées, auquel cas les différentes zones peuvent avoir la même surface,

- soit encore en jouant sur les deux paramètres : surface et tension de polarisation négative.

En tout état de cause, le choix de ces paramètres doit tenir compte des éventuelles différences de taux de pulvérisation que présentent les métaux M1 et M2 en fonction des conditions opératoires.

La réduction des nanocristaux d'oxydes des métaux M1 et M2 déposés sur le substrat au cours de l'étape a) en nanocristaux des métaux correspondants - ou étape b) du procédé de synthèse selon l'invention - est, de préférence, réalisée par un plasma d'hydrogène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE, le substrat étant alors chauffé.

De manière similaire, la croissance sélective des nanocristaux du métal M1 - ou étape c) du procédé de synthèse selon l'invention - est, de préférence, réalisée par un plasma d'au moins un

hydrocarbure produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE, le substrat étant également chauffé.

Il est ainsi possible d'effectuer l'ensemble des étapes du procédé de synthèse selon l'invention au moyen d'un seul et même dispositif, à savoir une source à plasma micro-ondes à la RCE, ce qui est un avantage supplémentaire de l'invention.

Cette source à plasma micro-ondes à la RCE est, de préférence, une source à fort confinement magnétique du type de celle décrite dans le document [11], permettant de générer des plasmas sous faible pression avec des électrons très énergétiques et, partant, d'assurer une dissociation très poussée des gaz dans la chambre à plasma.

Eu égard à ce qui précède, le métal M1 est, de préférence, choisi parmi les métaux aptes à réagir, à l'étape c), avec des molécules ou des radicaux organiques se trouvant sous forme gazeuse pour former avec elles un carbure métallique et conduire, ainsi, à la croissance de nanotiges constituées de ce carbure à partir des nanocristaux de ce métal M1.

Des métaux de ce type sont, notamment, le chrome et le molybdène, le chrome étant préféré dans le cadre de l'invention.

Le métal ou les métaux M2 sont, quant à eux, choisis parmi les métaux présentant une affinité vis-à-vis de molécules ou de radicaux carbonés se trouvant sous forme gazeuse, qui leur permet, à l'étape c), de fixer ces molécules et radicaux par des liaisons métal-carbone et d'induire la formation d'une couche

graphitique protectrice bloquant toute croissance à partir des nanocristaux de ce ou ces métaux M2.

De tels métaux sont ceux connus en tant que catalyseurs de la chimie organique. Il s'agit, 5 notamment, du fer, du nickel et du cobalt, le fer et le nickel étant préférés dans le cadre de l'invention.

Lorsque le métal M1 est du chrome, tandis que le métal ou les métaux M2 sont choisis parmi le fer et le nickel, alors l'étape a) est, de préférence, 10 réalisée par pulvérisation réactive d'une cible en un acier inoxydable composé de fer et de chrome, ou de fer, de chrome et de nickel, comme par exemple un acier inoxydable austénitique composé de 68% de fer, 18% de chrome et 14% de nickel.

15 Cette cible est avantageusement polarisée à une tension inférieure ou égale à -200 V et, de préférence, de -400 à -200 V, tandis que le plasma d'oxygène est maintenu à une pression généralement inférieure ou égale à 10^{-3} mbar, et de préférence de 20 10^{-4} à 10^{-3} mbar, de manière à optimiser l'énergie des électrons produits par le plasma.

Les autres conditions opératoires comme la fréquence et la puissance de l'onde électromagnétique fournie par le générateur micro-ondes, ou les 25 intensités présentées par le champ magnétique au point d'injection de la puissance micro-ondes et au niveau de la zone de RCE, sont, elles, analogues à celles qui sont généralement utilisées dans les sources à plasma micro-ondes à la RCE très confinantes, et notamment à 30 celles décrites par Delaunay et Touchais dans le document [11].

On obtient ainsi, au terme d'une pulvérisation réactive de la cible d'une durée d'environ 20 minutes, une couche généralement de l'ordre de 50 nm d'épaisseur et qui comprend des nanocristaux d'oxyde de chrome disséminés entre des nanocristaux d'oxyde de fer, et éventuellement, des nanocristaux d'oxyde de nickel, tous ces nanocristaux présentant typiquement un diamètre de 100 à 500 nm environ.

De préférence, à l'étape b), le plasma d'hydrogène est maintenu à une pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar, et avantageusement de 10^{-3} à 10^{-2} mbar, tandis que le substrat est chauffé à une température allant de 300 à 600°C selon la vitesse à laquelle on souhaite réduire les nanocristaux d'oxydes métalliques.

Dans ces conditions, les nanocristaux d'oxyde de chrome, d'oxyde de fer, et éventuellement d'oxyde de nickel, sont réduits en nanocristaux de chrome, de fer, et le cas échéant de nickel, qui mesurent typiquement de l'ordre de 5 à 100 nm de diamètre, en l'espace de 5 à 20 minutes.

Par ailleurs, à l'étape c), on préfère que le plasma d'hydrocarbure(s) soit maintenu à une pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar, et préférentiellement de 10^{-3} à 10^{-2} mbar, et que le substrat soit chauffé à une température supérieure ou égale à 600°C, et de préférence comprise entre 600 et 800°C, pour fournir l'énergie d'activation nécessaire à la croissance des nanotiges de carbure.

Conformément à l'invention, le ou les hydrocarbures utilisés à l'étape c) sont choisis parmi les alcanes, alcènes et alcynes tels que, par exemple, le méthane, l'éthane, le propane, l'éthylène, l'acétylène et leurs mélanges.

On utilise préférentiellement l'éthylène.

On obtient ainsi une structure de type planche à clous, formée d'un substrat et de tiges de carbure de chrome de diamètre nanométrique, c'est-à-dire typiquement de l'ordre de 5 à 100 nm, qui sont solidement fixées sur la surface de ce substrat et perpendiculairement au plan principal de ce dernier et qui sont, de plus, physiquement séparées les unes des autres.

La longueur de ces nanotiges dépend de la durée de l'étape c). A priori, on préfère, dans le cadre de l'invention, produire des nanotiges ne dépassant pas 1 μm de long de manière à ce qu'elles conservent une certaine rectitude, compte tenu des applications précédemment évoquées auxquelles on les destine plus particulièrement, mais il est toutefois possible de poursuivre leur croissance suffisamment longtemps pour obtenir une structure munie de nanotiges plus ou moins enchevêtrées.

Le substrat peut être choisi parmi une grande variété de matériaux dont la température de déformation est supérieure à la température à laquelle ce substrat doit être chauffé au cours de l'étape c), comme, par exemple, le silicium, certains verres tels que les borosilicates, le quartz ou encore un métal ou un alliage métallique comme de l'acier inoxydable. Il

peut, par ailleurs, être plein ou perforé, c'est-à-dire qu'il peut se présenter, par exemple, sous la forme d'un grillage.

5 Dans les étapes b) et c), le chauffage de ce substrat peut être réalisé entre autres par l'intermédiaire d'un porte-substrat muni de moyens de chauffage comme, par exemple, une résistance électrique.

10 L'invention a aussi pour objet un procédé de croissance de nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui consiste à soumettre des nanocristaux de chrome dispersés dans une couche de nanocristaux d'au moins un métal M2 différent de M1 préalablement déposée sur le substrat, à l'action d'un
15 plasma d'au moins un hydrocarbure produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

Conformément à l'invention, ce procédé de croissance est, de préférence, mis en œuvre en utilisant les mêmes métaux M1 et M2 que ceux
20 précédemment cités, une source à plasma à micro-ondes à la RCE à fort confinement magnétique du type de celle décrite dans le document [11] et des conditions opératoires analogues à celles utilisées au cours de l'étape c) du procédé de synthèse décrit ci-avant. La
25 source à plasma micro-ondes à la RCE peut comporter une structure magnétique constituée, soit de bobines (solénoïdes) comme dans le document [11], soit d'aimants permanents comme décrit dans FR-A-98 00777 [12].

30 Les procédés de synthèse et de croissance de nanotiges d'un carbure métallique sur un substrat

selon l'invention présentent de nombreux avantages. En effet, outre les avantages déjà évoqués, ils offrent, de plus, celui de permettre la production de nanotiges d'un carbure métallique sur des substrats de grandes surfaces, c'est-à-dire en pratique supérieures à 5 plusieurs dm^2 , et à des coûts compatibles avec une exploitation industrielle.

L'invention a encore pour objet un substrat qui comporte des nanotiges d'un carbure métallique 10 fixées sur sa surface, perpendiculairement au plan principal de ce substrat, et physiquement séparées les unes des autres.

De préférence, ces nanotiges de carbure métallique mesurent de 5 à 100 nm de diamètre et de 100 15 nm à 1 μm de longueur.

De préférence encore, ces nanotiges de carbure métallique sont des nanotiges de carbure de chrome.

Compte tenu des remarquables propriétés que 20 présentent ces nanotiges, tant en termes de solidité, de robustesse, de rectitude, de rapport d'aspect (rapport longueur/diamètre), les substrats qui en sont munis sont susceptibles de trouver de très nombreuses applications.

25 En particulier, ils sont aptes à entrer dans la constitution de microsystemes dotés de fonctionnalités chimiques ou biologiques, et plus particulièrement de biocapteurs, après fonctionnalisation desdites nanotiges par greffage de 30 molécules organiques comme, par exemple, des protéines telles que des anticorps, des antigènes ou des enzymes,

ou des fragments nucléotidiques (ADN ou ARN). Des méthodes permettant de réaliser un tel greffage sont connues en elles-mêmes.

Les substrats selon l'invention sont également susceptibles d'entrer dans la constitution de sources émettrices d'électrons, par exemple pour la fabrication d'écrans plats de téléviseurs ou d'ordinateurs, ou d'être utilisés pour modifier les propriétés optiques de surfaces comme, par exemple, la luminescence à faible dispersion en longueur d'onde.

Ils peuvent encore trouver des applications dans l'élaboration de dispositifs nano-fluidiques utiles, par exemple, dans les techniques de chromatographie.

Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions qui ressortiront du complément de description qui suit, qui se réfère à des exemples de mise en œuvre du procédé de synthèse selon l'invention et de nanotiges de carbure métallique obtenues par ce procédé.

Ce complément de description est donné à titre d'illustratif, et non limitatif, de l'invention et en référence aux dessins annexés.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les figures 1, 2 et 3 sont des schémas illustrant trois exemples de réalisation d'une cible métallique susceptible d'être utilisée dans l'étape a) du procédé de synthèse selon l'invention pour déposer, sur un substrat, une couche comprenant 90% de nanocristaux d'oxyde de fer et 10% de nanocristaux

d'oxyde de chrome, lorsque cette étape a) est réalisée par pulvérisation réactive d'une telle cible par un plasma d'oxygène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

5 La figure 4 est un schéma illustrant les réactions se produisant au cours de l'étape a) du procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette étape est réalisée par pulvérisation réactive d'une cible constituée d'un acier inoxydable austénitique par
10 un plasma d'oxygène produit par une source à plasma à micro-ondes à la RCE.

 La figure 5 est un schéma illustrant les réactions se produisant au cours de l'étape c) du procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette
15 étape est réalisée par un plasma d'éthylène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

 La figure 6 représente le spectre de masse de la dissociation de l'éthylène par impacts électroniques tel qu'obtenu au cours de l'étape c) du
20 procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette étape est réalisée par un plasma d'éthylène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

 La figure 7 est une image prise au microscope électronique à balayage, à un grossissement
25 de 30 000, montrant le début de la croissance de nanotiges de carbure de chrome sur une plaque de silicium telle qu'observée lors de la mise en œuvre du procédé de synthèse selon l'invention.

 La figure 8 est une image prise au
30 microscope électronique à balayage, à un grossissement de 80 000, de nanotiges de carbure de chrome

----- synthétisées sur une plaque de silicium par le procédé -----
de synthèse selon l'invention.

La figure 9 est une image prise au microscope électronique à balayage, à un grossissement
5 de 200 000, d'une nanotige de carbure de chrome synthétisée sur une plaque de silicium par le procédé de synthèse selon l'invention.

La figure 10 est une image prise au microscope électronique en transmission, à un
10 grossissement de 300 000, de nanotiges de carbure de chrome synthétisées sur un grillage en acier inoxydable par le procédé de synthèse selon l'invention.

La figure 11 montre les spectres obtenus par spectrométrie en perte d'énergie (spectres S1, S2,
15 S3 et S4) ainsi que les images obtenues au microscope électronique en transmission (images I1, I2, I3 et I4) pour les atomes de fer, de carbone, de chrome et d'oxygène présents dans des nanotiges de carbure de chrome synthétisées par le procédé de synthèse selon
20 l'invention, le spectre S1 et l'image I1 correspondant au fer, le spectre S2 et l'image I2 correspondant au carbone, le spectre S3 et l'image I3 correspondant au chrome et le spectre S4 et l'image I4 correspondant à l'oxygène.

25 Sur les figures 1 à 5, les mêmes références servent à désigner les mêmes éléments.

EXEMPLES

On se réfère tout d'abord aux figures 1, 2
30 et 3 qui représentent schématiquement trois exemples de réalisation d'une cible métallique susceptible d'être

utilisée dans l'étape a) du procédé de synthèse selon l'invention pour déposer, sur un substrat 11, une couche comprenant environ 90% de nanocristaux d'oxyde de fer et environ 10% de nanocristaux d'oxyde de chrome, lorsque cette étape a) est réalisée par pulvérisation réactive d'une cible métallique par un plasma d'oxygène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

Ces exemples sont destinés à illustrer la possibilité qu'offre le procédé de synthèse selon l'invention d'ajuster les flux d'atomes de fer et de chrome produits par la cible lors de sa pulvérisation et, partant, la densité des nanocristaux d'oxyde de chrome dans la couche de nanocristaux recouvrant le substrat au terme de l'étape a), en jouant sur la composition de cette cible et/ou sa polarisation.

La cible métallique montrée sur la figure 1 se présente sous la forme d'une plaque 10, qui est disposée en vis-à-vis du substrat 11, sensiblement parallèlement à ce dernier. Cette plaque est reliée à un générateur de tension 12 permettant de lui appliquer une seule et même tension de polarisation négative sur toute sa superficie, par exemple de -400 V.

Les taux de pulvérisation du fer et du chrome se trouvant être sensiblement identiques dans les mêmes conditions opératoires, la cible 10 est constituée d'un mélange de fer et de chrome, par exemple un acier inoxydable, dans des proportions atomiques respectivement de 90% et 10%.

La cible métallique montrée sur la figure 2 se présente, elle, sous la forme de 3 plaques,

respectivement 10a, 10b, et 10c, qui sont situées dans le même plan en vis-à-vis du substrat 11, mais en étant légèrement distantes les unes des autres. Ces plaques sont reliées à un générateur de tension 12 permettant
5 de leur appliquer la même tension de polarisation négative, par exemple de -400 V.

Les plaques 10a et 10c sont constituées de fer, tandis que la plaque 10b est constituée de chrome.

Pour que leur pulvérisation conduise au
10 dépôt, sur le substrat, d'une couche comprenant environ 90% de nanocristaux d'oxyde de fer et environ 10% de nanocristaux d'oxyde de chrome, la somme des superficies des plaques 10a et 10c est sensiblement égale à neuf fois celle de la plaque 10b.

15 La cible métallique représentée sur la figure 3 se présente également sous la forme de 3 plaques, respectivement 10a, 10b et 10c, situées dans le même plan en vis-à-vis du substrat 11, et légèrement distantes les unes des autres. Comme précédemment, les
20 plaques 10a et 10c sont constituées de fer, tandis que la plaque 10b est constituée de chrome.

Par contre, cette cible métallique se distingue de celle illustrée sur la figure 2, par le fait que, d'une part, la somme des superficies des
25 plaques 10a et 10c est égale à la superficie de la plaque 10b, et, d'autre part, les plaques 10a et 10c et la plaque 10b sont reliées à deux générateurs de tension différents, respectivement 13 et 14.

En effet, dans ce cas, l'ajustement des
30 flux d'atomes de fer et de chrome produits par la cible est réalisé en appliquant une tension de polarisation

négligable aux plaques 10a et 10c plus élevée que celle qui est appliquée à la plaque 10b, par exemple -1000 V versus -100 V.

On se réfère à présent à la figure 4 qui illustre schématiquement les réactions se produisant au cours de l'étape a) du procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette étape est réalisée par pulvérisation réactive d'une cible 10 constituée d'un acier inoxydable austénitique, composé par exemple de 68% de fer, 18% de chrome et 14% de nickel, par un plasma d'oxygène produit par une source à plasma à micro-ondes à la RCE, à fort confinement magnétique du type de celle décrite dans le document [11].

Des éléments constitutifs de cette source, n'ont été volontairement représentés, sur la figure 4, que la cible 10 en acier inoxydable et le générateur de tension électrique 12 auquel elle est reliée, le substrat 11 sur lequel on souhaite déposer la couche de nanocristaux d'oxydes de fer, de chrome et de nickel, les deux lignes externes, respectivement 16a et 16b, du champ magnétique et les quatre bobines, respectivement 20a, 20b, 20c et 20d, génératrices de ce champ.

Comme visible sur la figure 4, sous l'effet de la puissance micro-ondes injectée dans la chambre à plasma, l'oxygène présent dans cette chambre et qui se trouve sous faible pression, par exemple de quelques 10^{-4} mbar, se dissocie en générant des électrons (e^-) et des ions (O_2^+ , O^+) qui pulvérisent la cible 10.

Cette pulvérisation génère à son tour des flux d'atomes de fer, de chrome et de nickel qui se déposent sur le substrat 11, conjointement avec des

atomes d'oxygène (O^*), donnant lieu à la formation d'une couche 21 formée de nanocristaux d'oxyde de fer (Fe_2O_3), d'oxyde de nickel (NiO) et d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) et dans laquelle les nanocristaux d'oxyde de chrome (symbolisés par des ronds noirs sur la figure 4) sont dispersés.

La figure 5 est une représentation schématique analogue à celle de la figure 4, mais qui montre les réactions se produisant au cours de l'étape c) du procédé de synthèse selon l'invention, lorsque cette étape est réalisée par un plasma d'éthylène produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE, à fort confinement magnétique.

Sur la figure 5, sont représentés deux éléments absents de la figure 4 car inutiles au cours de l'étape a), à savoir une protection amovible 22 de la cible 10 et un porte-substrat 23 muni de moyens de chauffage, par exemple une résistance électrique.

On considère, dans ce qui suit, que la couche 21 de nanocristaux recouvrant le substrat 11 est formée de nanocristaux de fer, de chrome et de nickel et résulte de la réduction d'une couche de nanocristaux d'oxydes de fer, de chrome et de nickel obtenue comme illustré sur la figure 4.

Sous l'effet de la puissance micro-ondes injectée dans la chambre à plasma, l'éthylène présent dans cette chambre et qui se trouve sous faible pression, par exemple de quelques 10^{-3} mbar, se dissocie en générant des électrons (e^-) et des espèces réactives carbonées ($C_xH_y^+$, $C_xH_y^\circ$ où $x = 1-2$ et $y = 0-4$).

Ces dernières, d'une part, réagissent avec le chrome présent dans les nanocristaux de chrome présents à la surface du substrat 11 pour former avec lui du carbure de chrome et conduire, ainsi, à la
5 croissance, à partir de ces nanocristaux, de nanotiges de carbure de chrome (symbolisées par des rectangles noirs sur la figure 5), et, d'autre part, sont fixées par les nanocristaux de fer et de nickel, ce qui induit la formation d'une couche graphitique protectrice
10 empêchant toute croissance à partir des nanocristaux de fer et de nickel.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer des modes de mise en œuvre du procédé selon l'invention.

15

Exemple 1 : synthèse de nanotiges de carbure de chrome sur du silicium

On a synthétisé des nanotiges de carbure de chrome sur des substrats en silicium en utilisant pour
20 les trois étapes a), b) et c) une source à plasma micro-ondes à la RCE à fort confinement magnétique analogue à celle décrite dans le document [11].

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- 25 - étape a) : pulvérisation d'une cible métallique par plasma d'oxygène
- cible utilisée : acier inoxydable austénitique composé de 68% de Fe, 18% de Cr et de 14% de Ni
 - polarisation de la cible : -400 V
 - 30 • pression de l'oxygène : $2 \cdot 10^{-4}$ mbar
 - durée de la pulvérisation : 20 minutes

- épaisseur de la couche de nanocristaux ainsi
déposée : ≈ 50 nm
- étape b) : réduction par plasma d'hydrogène
 - pression de l'hydrogène : $1,5 \cdot 10^{-3}$ mbar
 - 5 • température du substrat : 500°C
 - durée de la réduction : 10-20 minutes
 - étape c) : croissance par plasma d'éthylène
 - puissance micro-ondes : 50-150 watts pour une
fréquence de 2,45 GHz
 - 10 • pression de l'éthylène : 10^{-3} - $3 \cdot 10^{-3}$ mbar
 - température du substrat : 640°C
 - durée de la croissance : 10-30 minutes.

La figure 6 représente le spectre de masse
de la dissociation de l'éthylène C_2H_4 par impacts
15 électroniques tel qu'obtenu dans ces conditions
opératoires. Ce spectre montre que l'éthylène est
fortement dissocié en atomes et ions H^+ , H_2^+ , C^+ , C^{2+} ,
 CH^+ , CH_2^+ , ..., fragments de cette dissociation.

Par ailleurs, les figures 7 à 9 sont des
20 images prises au microscope électronique à balayage,
respectivement à des grossissements de 30 000, de
80 000 et de 200 000, qui montrent pour la première, le
début de la croissance des nanotiges de carbure de
chrome sur le substrat et, pour les deux autres, des
25 nanotiges de carbure de chrome telles qu'obtenues au
terme de l'étape c).

Comme visible sur les figures 8 et 9, ces
nanotiges ($\varnothing \approx 37$ nm, $L \approx 190$ nm pour les nanotiges
montrées sur la figure 8 ; $\varnothing \approx 50$ nm, $L \approx 250$ nm pour
30 la nanotige montrée sur la figure 9) sont fixées sur le
substrat perpendiculairement à son plan principal, sont

rectilignes et sont, de plus, physiquement séparées les unes des autres, dans le cas présent par une distance d'environ 800 nm (figure 8).

5 Exemple 2 : synthèse de nanotiges de carbure de chrome sur un grillage d'acier inoxydable

On a synthétisé des nanotiges de carbure de chrome sur un substrat consistant en un grillage d'acier inoxydable en utilisant également, pour les
10 trois étapes a), b) et c), une source à plasma micro-ondes à la RCE à fort confinement magnétique analogue à celle décrite dans le document [11].

Les conditions opératoires étaient les suivantes :

- 15 - étape a) : pulvérisation d'une cible métallique par plasma d'oxygène
 - cible utilisée : acier inoxydable austénitique composé de 68% de Fe, 18% de Cr et 14% de Ni
 - polarisation de la cible : -400 V
 - 20 • pression de l'oxygène : $2 \cdot 10^{-4}$ mbar
 - durée de la pulvérisation : 20 minutes
 - épaisseur de la couche de nanocristaux ainsi déposée : ≈ 50 nm
- étape b) : réduction par plasma d'hydrogène
 - 25 • pression de l'hydrogène : $3 \cdot 10^{-3}$ mbar
 - température du substrat : 550°C
 - durée de la réduction : 10 minutes
- étape c) : croissance par plasma d'éthylène
 - 30 • puissance micro-ondes : 50 watts pour une fréquence de 2,45 GHz
 - pression de l'éthylène : $3 \cdot 10^{-3}$ mbar

• température du substrat : 620°C

• durée de la croissance : 16 minutes.

On a ainsi obtenu les nanotiges de carbure de chrome visibles sur la figure 10 qui correspond à
5 une image prise au microscope électronique en transmission, à un grossissement de 300 000.

Là également, ces nanotiges, qui mesurent environ 10 nm de diamètre et un peu plus d'une centaine de nm de long, sont fixées sur le substrat
10 perpendiculairement à son plan principal, sont rectilignes et sont, de plus, physiquement séparées les unes des autres, en l'occurrence par une distance légèrement supérieure à 100 nm.

La figure 11 montre les spectres obtenus
15 par spectrométrie en perte d'énergie (spectres S1, S2, S3 et S4) ainsi que les images obtenues au microscope électronique en transmission (images I1, I2, I3 et I4) pour les atomes de fer, de carbone, de chrome et d'oxygène présents dans ces nanotiges, le spectre S1 et
20 l'image I1 correspondant au fer, le spectre S2 et l'image I2 correspondant au carbone, le spectre S3 et l'image I3 correspondant au chrome et le spectre S4 et l'image I4 correspondant à l'oxygène.

Ces spectres et ces images viennent
25 confirmer que les nanotiges synthétisées conformément à l'invention sont bien constituées principalement de carbure de chrome, le fer et l'oxygène n'étant présents qu'à l'état résiduel.

TABLEAU 1

Réf.	Matériau	Procédé de synthèse	Problèmes
[1]	nanotubes C $\phi \approx 0,5-5 \text{ nm}$	réduction solution solide $\text{Mg}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ par H_2/CH_4 : $\theta = 1000^\circ\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> pas d'accrochage à un substrat température élevée
[2]	nanotubes WS_2 $\phi \approx 30 \text{ nm}$	réduction nanobaguettes ou nanoaiguilles WO_x par H_2S : $\theta = 1100^\circ\text{C}$	<ul style="list-style-type: none"> pas d'accrochage à un substrat température élevée
[3]	nanotubes C sur Si $\phi \approx 30 \text{ nm}-12 \mu\text{m}$	MPECVD sur couche Co : $f = 2,45 \text{ GHz}$; $P = 5 \text{ kW}$; $\theta = 825^\circ\text{C}$; $p = 20 \text{ Torr}$; gaz = $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$	tubes jointifs
[4]	nanotubes C sur quartz $\phi \approx 80-150 \text{ nm}$	CVD sur film Ni : gaz = éthylènediamine/ N_2	tubes jointifs
[5]	nanoplots Si sur Si	<ul style="list-style-type: none"> lithographie optique par laser Ar^+ ($\lambda = 458 \text{ nm}$) gravure plasma O_2, puis SF_6 	lithographie : coût/surface
[6]	nanotubes C sur Si $\phi \approx 150 \text{ nm}$	<ul style="list-style-type: none"> lithographie + évaporation par faisceau d'électrons \rightarrow grille Ni PEHFCVD : $\theta = 660^\circ\text{C}$; $p = 1$; 10 Torr ; gaz = $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> lithographie : coût/surface dispersion irrégulière
[7]	nanotubes C sur Si $\phi \approx 100 \text{ nm}$	<ul style="list-style-type: none"> lithographie optique + lithographie par faisceau d'électrons \rightarrow plots Ni DCCVD : anode Cu 2 mm ; -600 V ; $\theta = 700^\circ\text{C}$; $p = 10^{-2} \text{ Torr}$; gaz = $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> lithographie : coût/surface mise en œuvre difficile
[8]	faisceaux de nanotubes C sur Si	<ul style="list-style-type: none"> lithographie + évaporation par faisceau d'électrons \rightarrow film Fe perforé CVD : $\theta = 700^\circ\text{C}$; gaz = C_2H_4 	<ul style="list-style-type: none"> lithographie : coût/surface nanotubes réunis en faisceaux
[9]	nanotubes C sur Si	<ul style="list-style-type: none"> pulvérisation cathodique ou évaporation thermique \rightarrow couche Ni ou Co frittage : $\theta = 750^\circ\text{C}$ DCCVD : anode Cu 2 mm ; -600 V ; $\theta = 700^\circ\text{C}$; gaz = $\text{C}_2\text{H}_2/\text{NH}_3$ 	<ul style="list-style-type: none"> distance entre nanotubes insuffisante ; mise en œuvre difficile
[10]	nanotubes C sur alumine multi-trous	<ul style="list-style-type: none"> dépôt électrochimique Co pyrolyse C_2H_2 : $\theta = 650^\circ\text{C}$ 	distance entre nanotubes insuffisante

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent et A. Rousset,
J. Mater. Chem., 2000, 10, 249-252
- 5 [2] Y.Q. Zhu, W.K. Hsu, H. Terrones, N. Grobert, B.H. Chang, M. Terrones, B.Q. Wei, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, C.B. Boothroyd, I. Kinloch, G.Z. Chen, A.H. Windle et D.J. Fray, *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 2570-2577
- 10 [3] C. Bower, W. Zhu, S. Jin et O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(6), 830-832
- [4] W.D. Zhang, Y. Wen, W.C. Tjiu, G.Q. Xu et L.M. Gan,
 15 *Appl. Phys. A*, 2002, 74, 419-422
- [5] K. Hadobas, S. Kirsch, A. Carl, M. Acet et E.F. Wassermann, *Nanotechnology*, 2000, 11, 161-164
- 20 [6] Z.F. Ren, Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, J.W. Xu, J.H. Wang, L.E. Calvet, J. Chen, J.F. Klemic et M.A. Reed, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(8), 1086-1088
- [7] K.B.K. Teo, M. Chhowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne, D.G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk
 25 et D. Pribat, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(10), 1534-1536
- [8] S. Fan, W. Liang, H. Dang, N. Franklin, T. Tomblor,
 30 M. Chapline et H. Dai, *Physica E*, 2000, 8, 179-183
-

[9] M. Chhowalla, K.B.K. Teo, C. Ducati, N.L. Rupesinghe, G.A.J. Amaratunga, A.C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson et W.I. Milne, *J. Appl. Phys.*, 2001, 90(10), 5308-5317

5

[10] J. Li, C. Papadopoulos, J.M. Xu et M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 75(3), 367-369

[11] M. Delaunay et E. Touchais, *Rev. Sci. Instrum.*,
10 1998, 69(6), 2320-2324

[12] FR-A-98 00777

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse de nanotiges d'un
carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui comprend les
5 étapes suivantes :

a) le dépôt, sur le substrat, d'une couche
comprenant des nanocristaux d'oxyde du métal M1 et des
nanocristaux d'oxyde d'au moins un métal M2 différent
du métal M1, les nanocristaux d'oxyde du métal M1 étant
10 dispersés dans cette couche ;

b) la réduction des nanocristaux d'oxyde
des métaux M1 et M2 en nanocristaux des métaux
correspondants ; et

c) la croissance sélective des nanocristaux
15 du métal M1.

2. Procédé de synthèse selon la
revendication 1, dans lequel l'étape a) est réalisée
par pulvérisation réactive d'une cible constituée des
20 métaux M1 et M2 par un plasma d'oxygène produit par une
source à plasma micro-ondes à la résonance cyclotron
électronique.

3. Procédé de synthèse selon la
25 revendication 2, dans lequel ladite cible est
constituée d'un mélange des métaux M1 et M2.

4. Procédé de synthèse selon la
revendication 2, dans lequel ladite cible comprend
30 plusieurs zones, adjacentes les unes aux autres ou
distantes les unes des autres, dont l'une au moins est

constituée du métal M1, tandis que l'autre ou les autres de ces zones sont constituées du ou des métaux M2.

5 5. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b) est réalisée par un plasma d'hydrogène produit par une source à plasma micro-ondes à la résonance cyclotron électronique, le substrat étant
10 chauffé.

 6. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape c) est réalisée par un plasma d'au moins un
15 hydrocarbure produit par une source à plasma micro-ondes à la résonance cyclotron électronique, le substrat étant chauffé.

 7. Procédé de synthèse selon l'une
20 quelconque des revendications précédentes, dans lequel le métal M1 est choisi dans le groupe constitué par les métaux aptes à réagir avec des molécules ou des radicaux organiques se trouvant sous forme gazeuse pour former avec elles un carbure métallique.

25 8. Procédé de synthèse selon la revendication 7, dans lequel le métal M1 est choisi dans le groupe constitué par le chrome et le molybdène et est, de préférence, le chrome.

9. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le métal ou les métaux M2 sont choisis dans le groupe constitué par les métaux connus comme catalyseurs en chimie organique.

10. Procédé de synthèse selon la revendication 9, dans lequel le métal ou les métaux M2 sont choisis dans le groupe constitué par le fer, le nickel et le cobalt et, de préférence, dans le groupe constitué par le fer et le nickel.

11. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, dans lequel ladite cible est en un acier inoxydable composé de fer et de chrome, ou de fer, de chrome et de nickel.

12. Procédé de synthèse selon la revendication 10, dans lequel ladite cible est polarisée à une tension inférieure ou égale à -200 V et, de préférence, de -400 à -200 V.

13. Procédé de synthèse selon la revendication 10 ou la revendication 11, dans lequel le plasma d'oxygène est maintenu à une pression généralement inférieure ou égale à 10^{-3} mbar et, de préférence, de 10^{-4} à 10^{-3} mbar.

14. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, dans lequel, à l'étape b), le plasma d'hydrogène est maintenu à une

pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar, et avantageusement de 10^{-3} à 10^{-2} mbar et le substrat est chauffé à une température de 300 à 600°C.

5 15. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, dans lequel à l'étape c), le plasma d'hydrocarbure(s) est maintenu à une pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar et, de préférence, de 10^{-3} à 10^{-2} mbar, tandis que le substrat
10 est chauffé à une température supérieure ou égale à 600°C et, de préférence, comprise entre 600 et 800°C.

15 16. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, dans lequel le ou les hydrocarbures utilisés à l'étape c) sont choisis dans le groupe constitué par les alcanes, les alcènes et les alcynes et est, de préférence, l'éthylène.

20 17. Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le substrat est choisi dans le groupe constitué par le silicium, les verres borosilicates, le quartz, les métaux et les alliages métalliques.

25 18. Procédé de croissance de nanotiges d'un carbure d'un métal M1 sur un substrat, qui consiste à soumettre des nanocristaux de chrome dispersés dans une couche de nanocristaux d'au moins un métal M2 différent de M1 préalablement déposée sur le substrat, à l'action
30 d'un plasma d'au moins un hydrocarbure produit par une source à plasma micro-ondes à la RCE.

19. Procédé de croissance selon la revendication 18, dans lequel le métal M1 est choisi dans le groupe constitué par les métaux aptes à réagir
5 avec des molécules ou des radicaux organiques se trouvant sous forme gazeuse pour former avec elles un carbure métallique.

20. Procédé de croissance selon la revendication 19, dans lequel le métal M1 est choisi dans le groupe constitué par le chrome et le molybdène et est, de préférence, le chrome.

21. Procédé de croissance selon l'une
15 quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel le métal ou les métaux M2 sont choisis dans le groupe constitué par les métaux connus comme catalyseurs en chimie organique.

22. Procédé de croissance selon la revendication 21, dans lequel le métal ou les métaux M2 sont choisis dans le groupe constitué par le fer, le nickel et le cobalt et, de préférence, dans le groupe
constitué par le fer et le nickel.

23. Procédé de croissance selon l'une
quelconque des revendications 18 à 22, dans lequel le plasma d'hydrocarbure(s) est maintenu à une pression inférieure ou égale à 10^{-2} mbar et, de préférence, de
30 10^{-3} à 10^{-2} mbar, tandis que le substrat est chauffé à

une température supérieure ou égale à 600°C et, de préférence, comprise entre 600 et 800°C.

24. Procédé de croissance selon l'une
5 quelconque des revendications 18 à 23, dans lequel le ou les hydrocarbures sont choisis dans le groupe constitué par les alcanes, les alcènes et les alcynes, et est, de préférence, l'éthylène.

10 25. Procédé de croissance selon l'une quelconque des revendications 18 à 24, dans lequel le substrat est choisi dans le groupe constitué par le silicium, les verres borosilicates, le quartz, les métaux et les alliages métalliques.

15 26. Substrat comportant des nanotiges d'un carbure métallique fixées sur sa surface, perpendiculairement au plan principal de ce substrat, et physiquement séparées les unes des autres.

20 27. Substrat selon la revendication 26, dans lequel les nanotiges de carbure métallique mesurent de 5 à 100 nm de diamètre et de 100 nm à 1 µm de longueur.

25 28. Substrat selon la revendication 26 ou la revendication 27, dans lequel les nanotiges de carbure métallique sont des nanotiges de carbure de chrome.

30

29. Application d'un substrat selon l'une quelconque des revendications 26 à 28 à la fabrication de microsystemes dotés de fonctionnalités chimiques ou biologiques, et en particulier de biocapteurs...

5

30. Application d'un substrat selon l'une quelconque des revendications 26 à 28 à la fabrication de sources émettrices d'électrons, notamment pour écrans plats de téléviseurs ou d'ordinateurs.

10

1/6

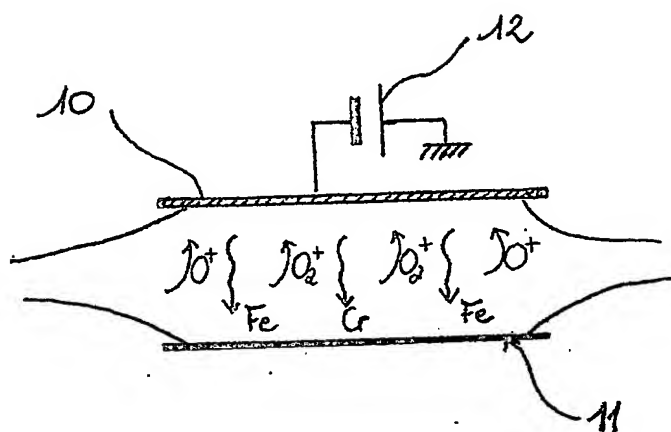


FIG. 1

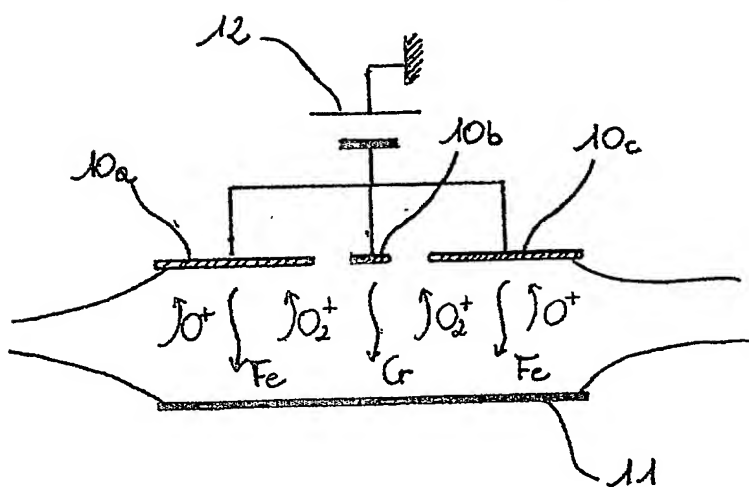


FIG. 2

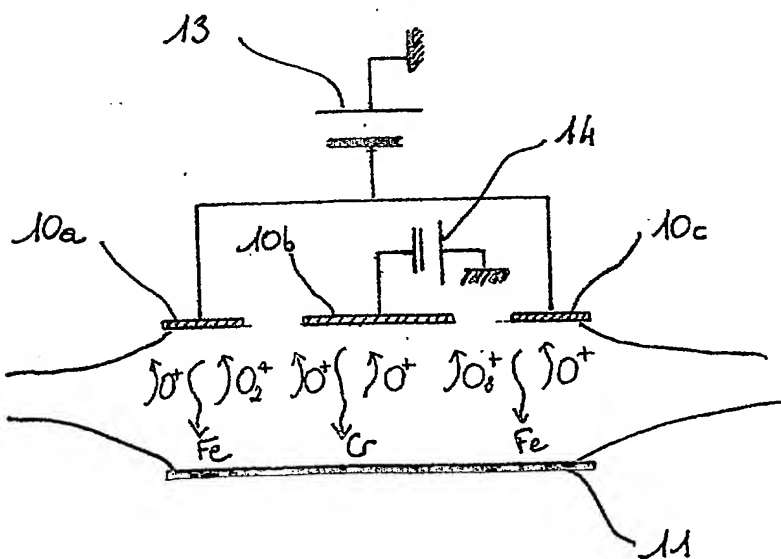
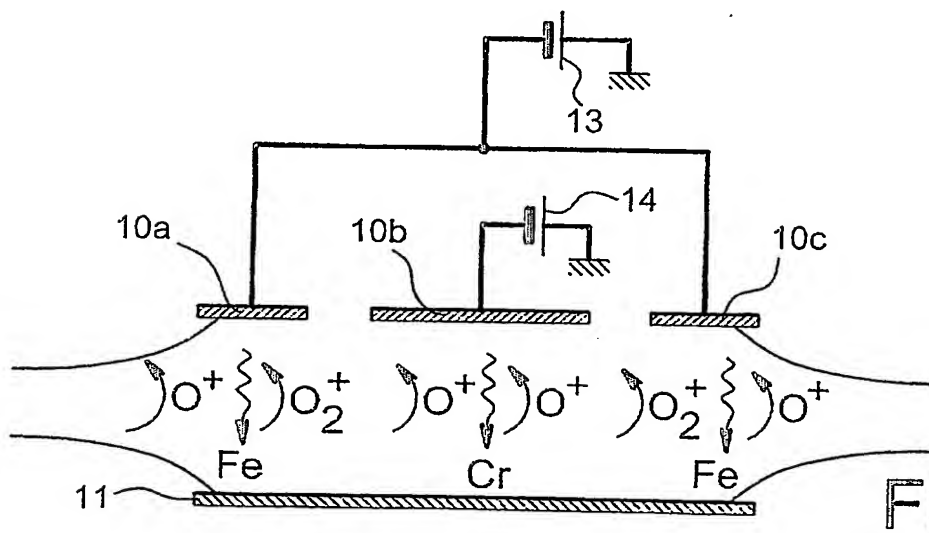
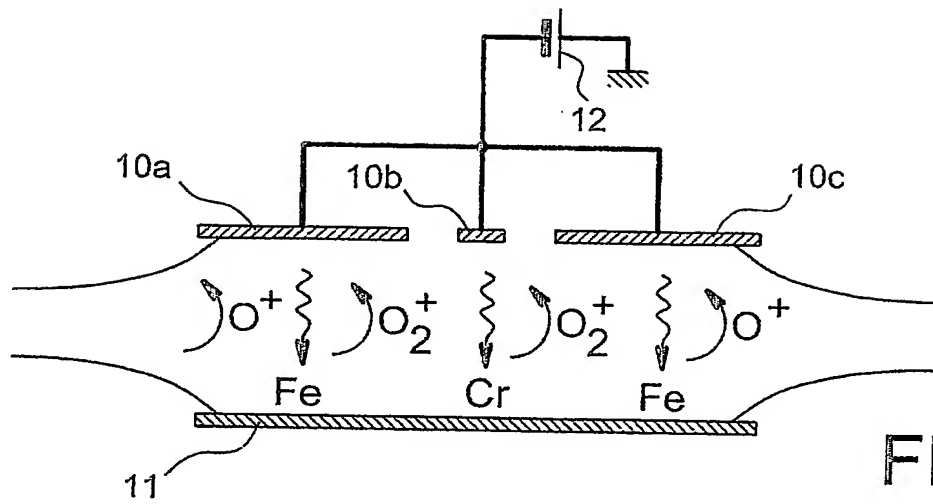
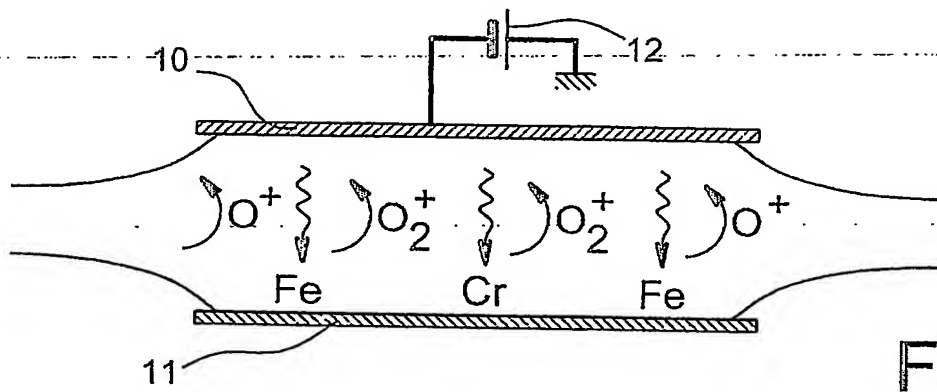


FIG. 3

1 / 6



2/6

FIG. 4

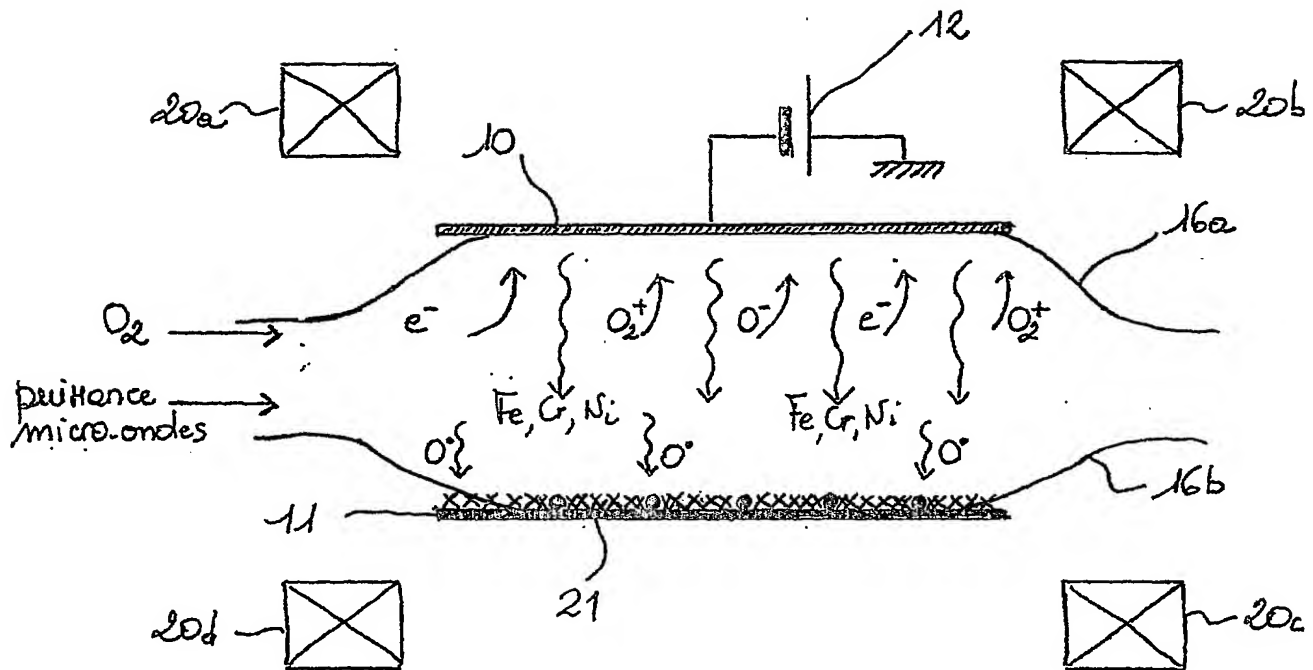
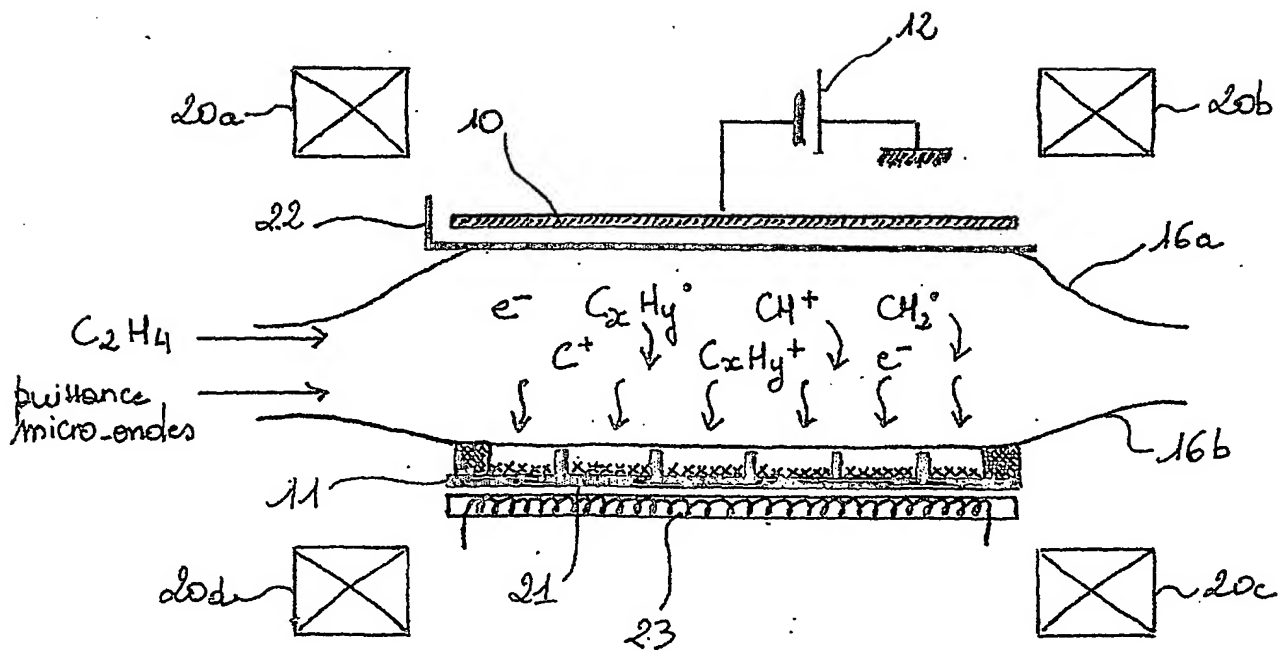


FIG. 5



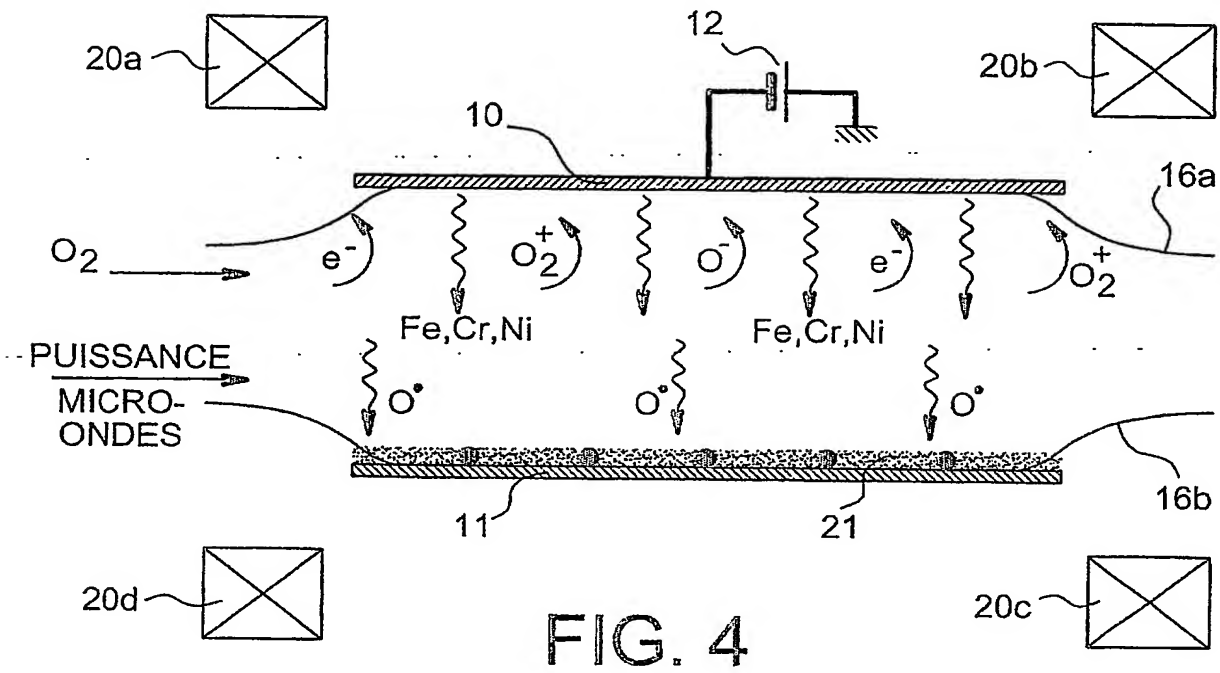


FIG. 4

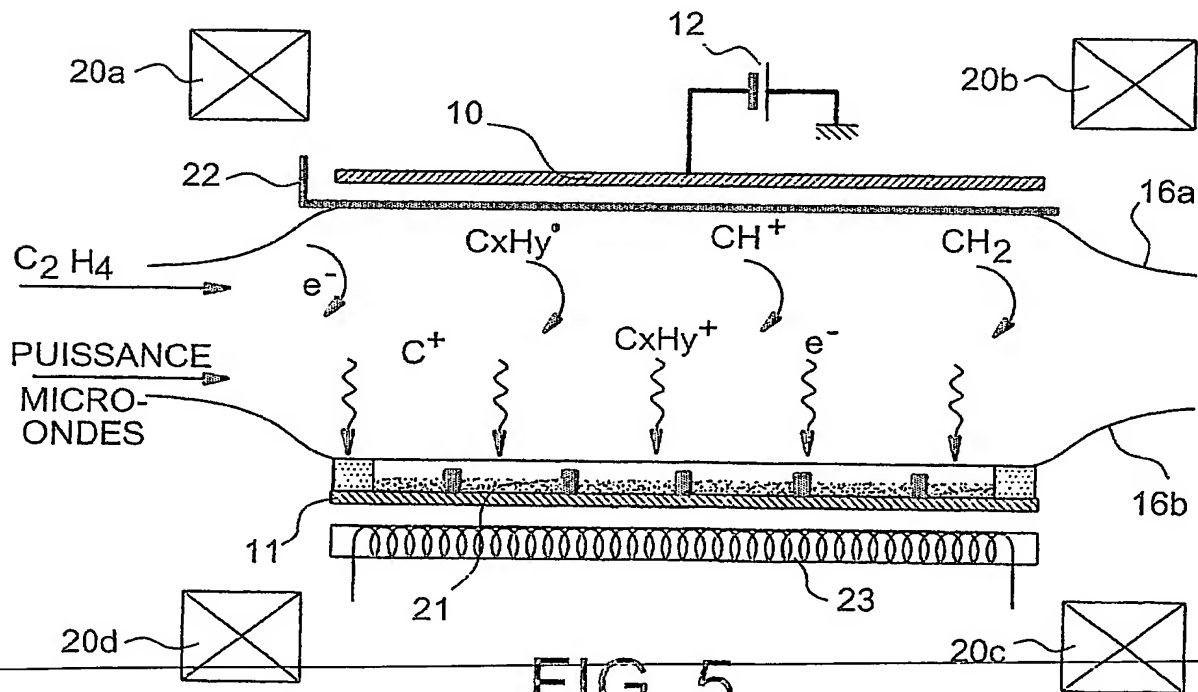


FIG. 5

3/6

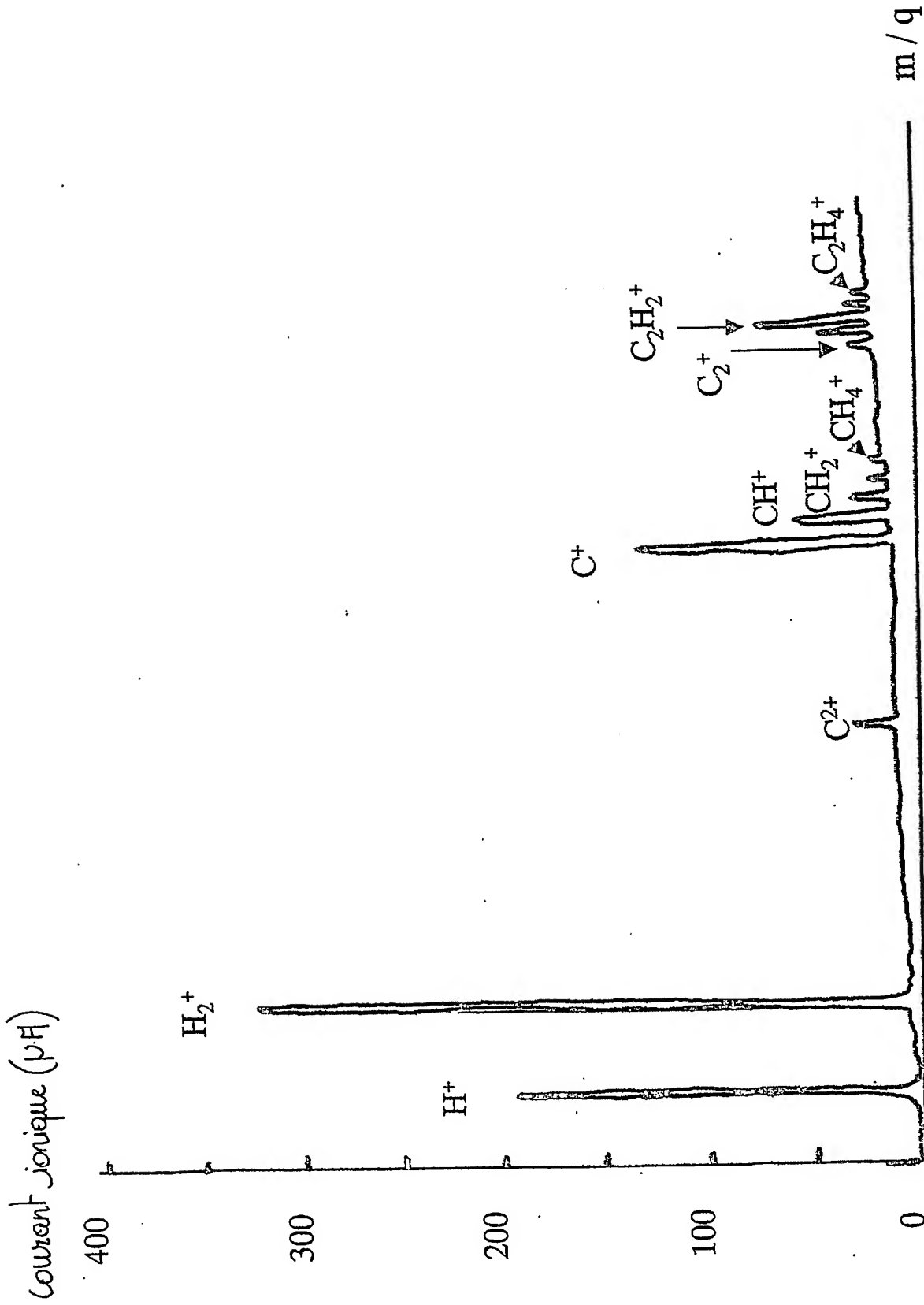
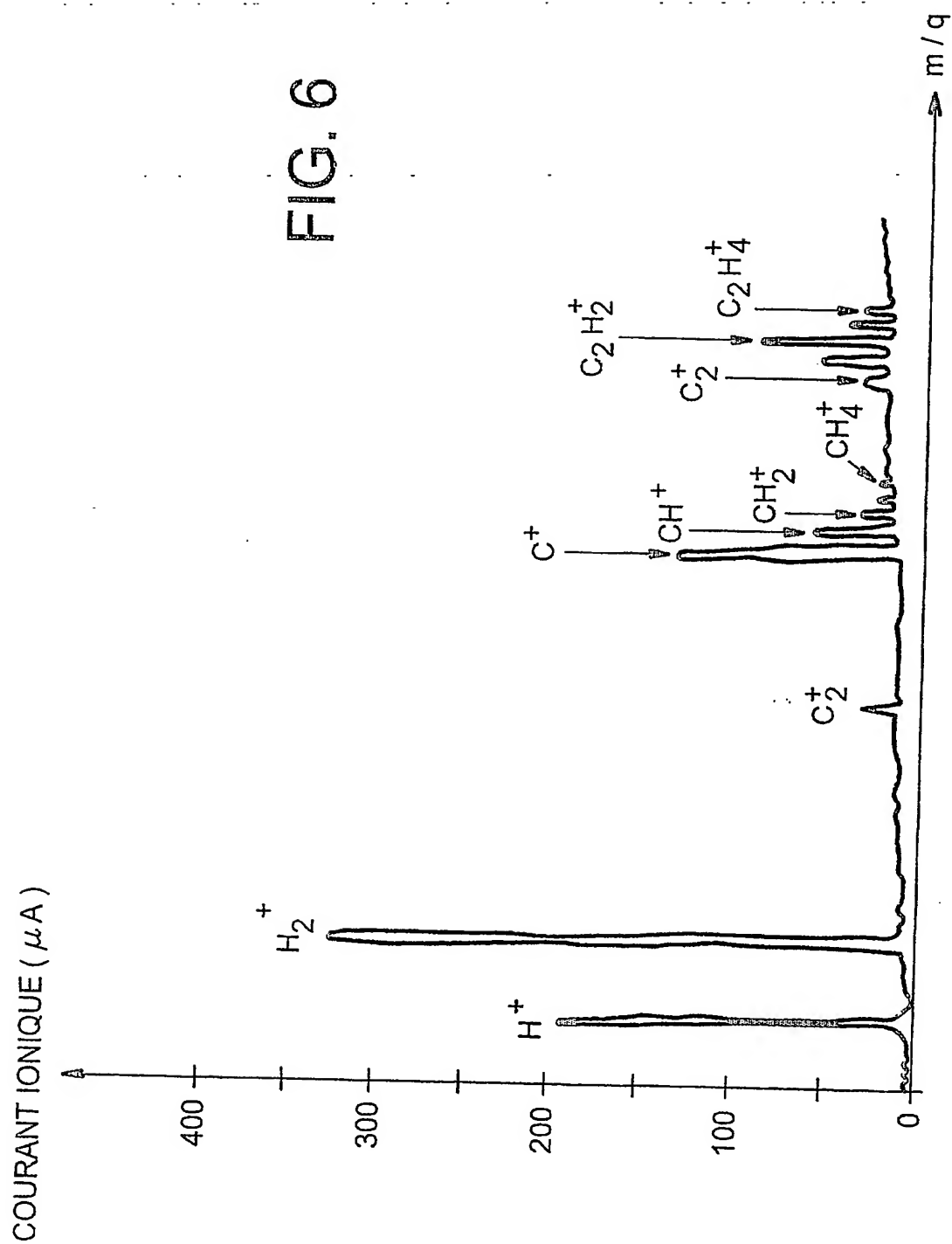


Fig. 6



7/~

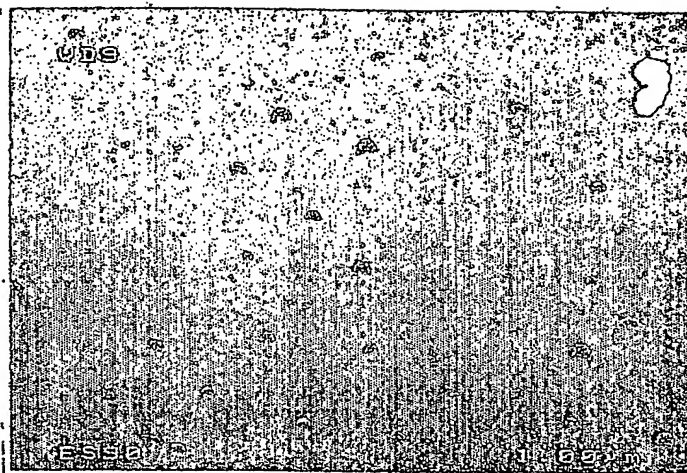


FIG. 7



FIG. 8

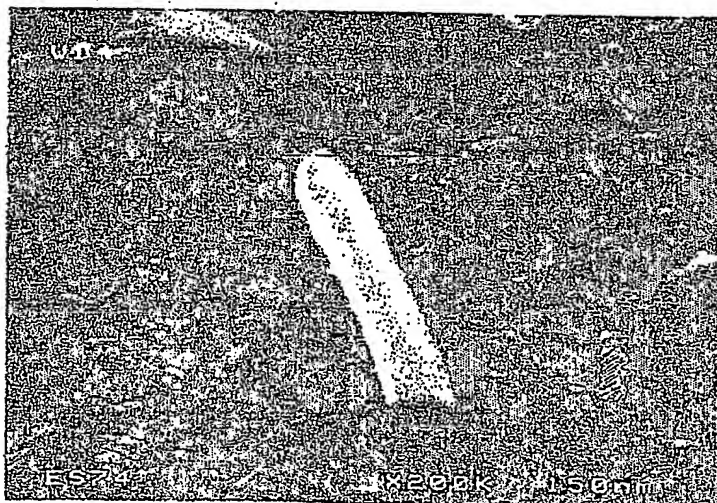


FIG. 9

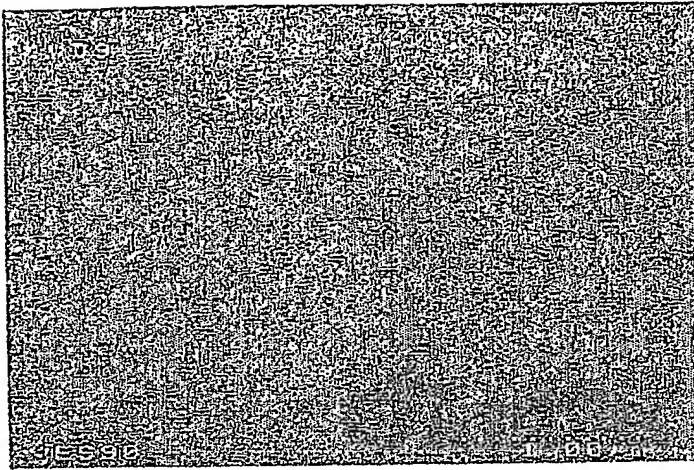


FIG. 7

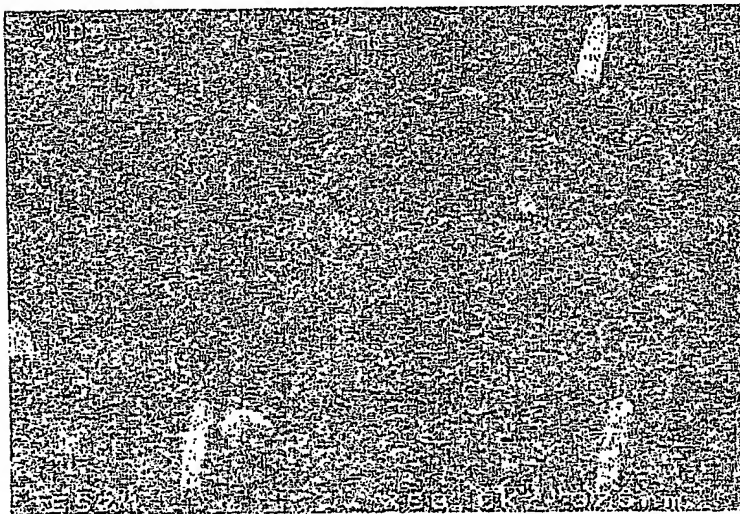


FIG. 8

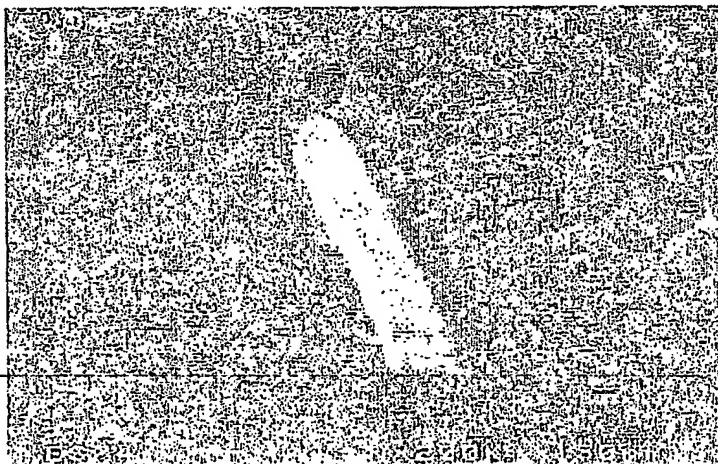


FIG. 9

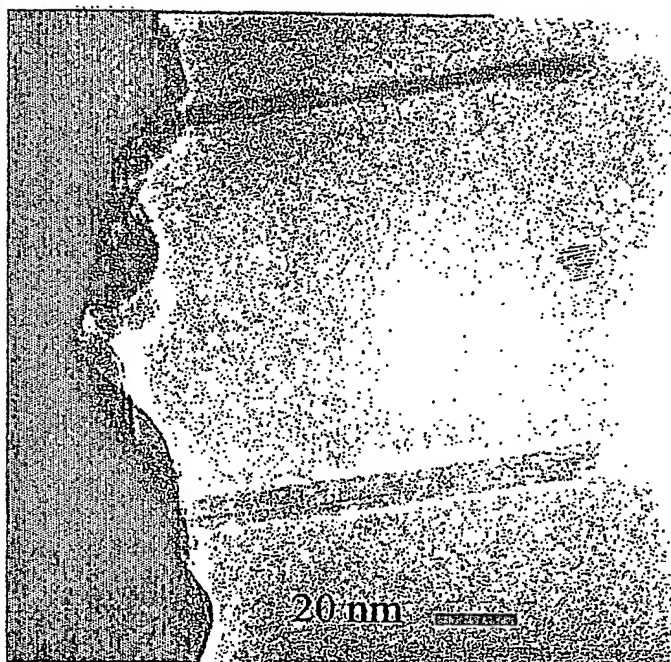


Fig. 10

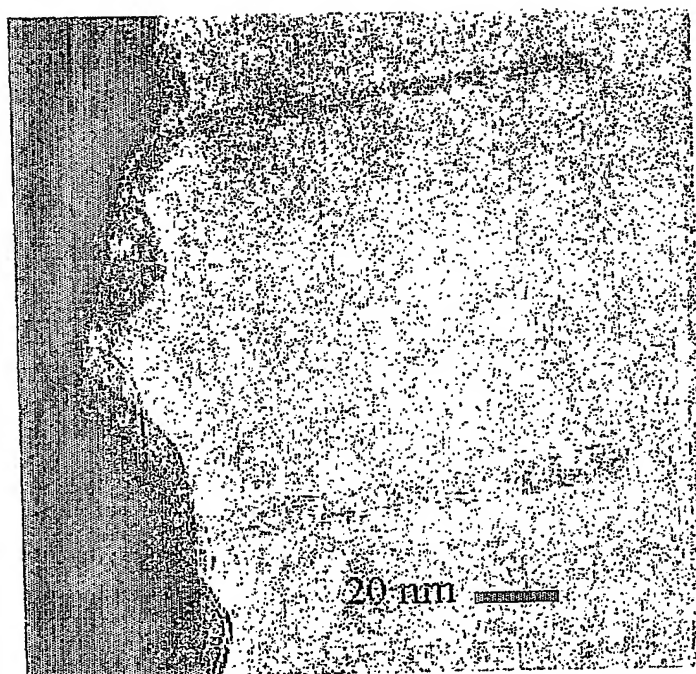


FIG. 10

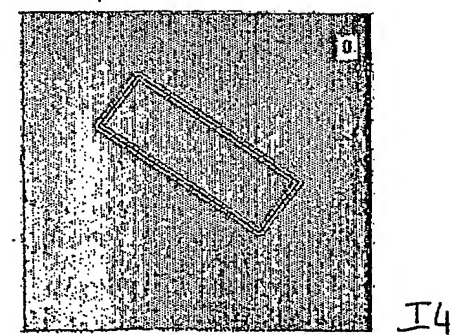
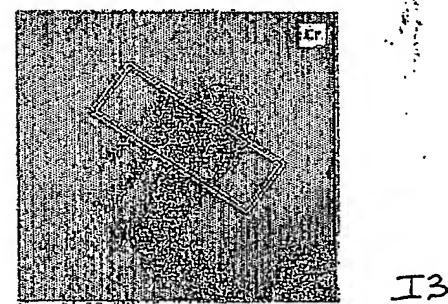
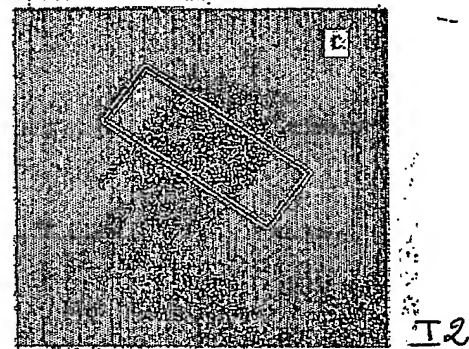
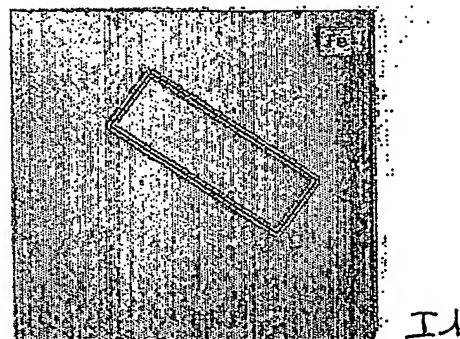
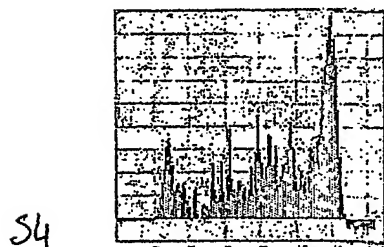
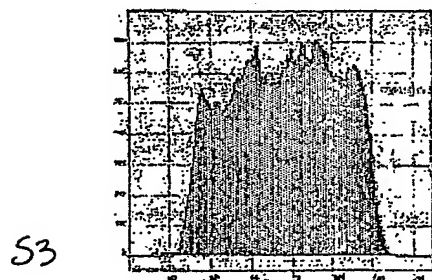
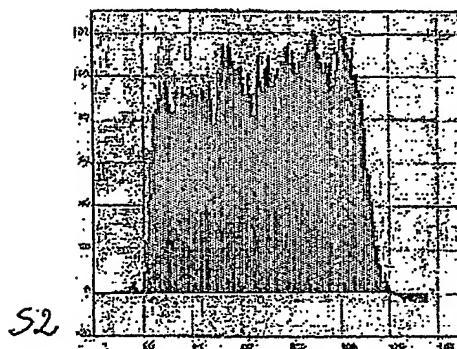
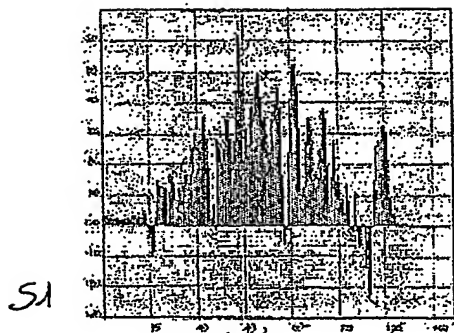
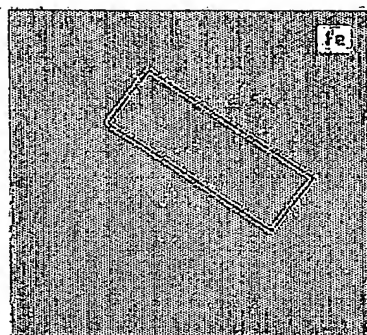
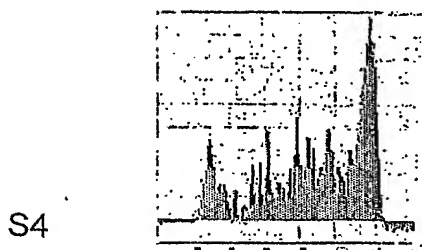
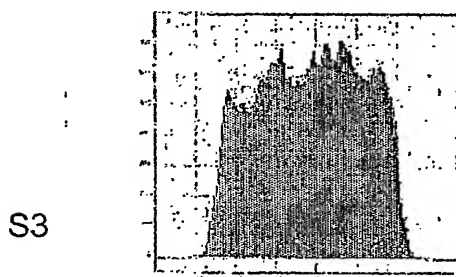
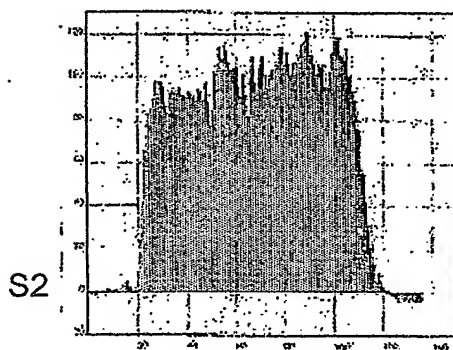
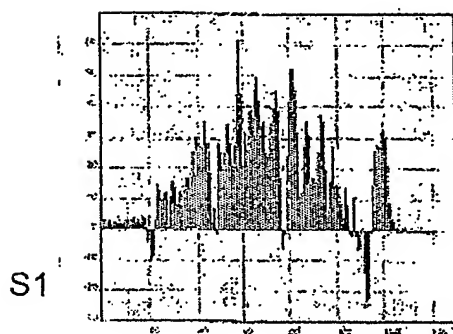
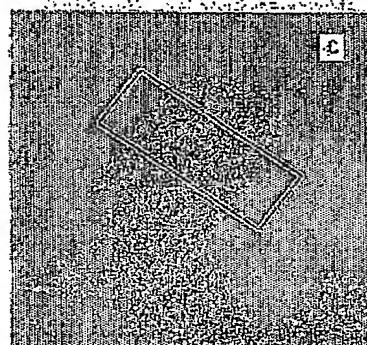


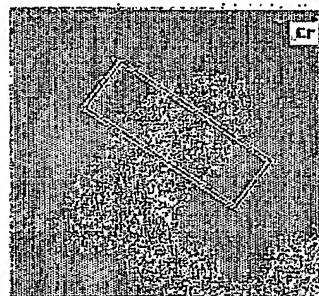
FIG. 11



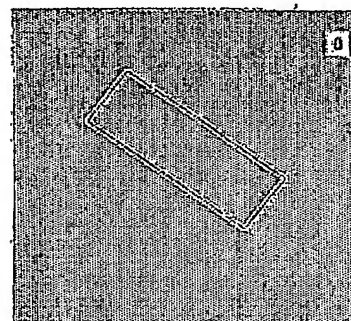
I1



I2



I3



I4

FIG. 11



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54


DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 G W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 14198.3 SL
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02/15/30
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDES DE SYNTHÈSE ET DE CROISSANCE DE NANOTIGES D'UN CARBURE METALLIQUE SUR UN SUBSTRAT, SUBSTRATS AINSI OBTENUS ET LEURS APPLICATIONS		
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33, rue de la Fédération 75752 PARIS Cedex 16		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		DELAUNAY
Prénoms		Marc
Adresse	Rue	17, Allée des Eyminées
	Code postal et ville	38240 MEYLAN
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		VINET
Prénoms		Françoise
Adresse	Rue	22, boulevard Edouard Rey
	Code postal et ville	38000 GRENOBLE
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) LENOIR Sophie 		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application
PCT/FR2003/050154



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.